

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 36789

(43) 公開日 平成10年(1998)2月10日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 J	7/02	J K K	C 09 J	7/02 J K K
		J J W		J J W
		J J X		J J X
		J K D		J K D
		J K E		J K E
審査請求	未請求	請求項の数 5	O L	(全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-197795

(22) 出願日 平成8年(1996)7月26日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 吉田 達弘  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72) 発明者 多田 昌弘  
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱硬化性接着テープ

(57) 【要約】

【課題】 優れた作業性を有し、かつ速硬化性、耐熱性、耐湿性、接着性に優れた熱硬化性接着テープを提供する。

【解決手段】 1分子中にマレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物と1分子中にアミノ基を2個以上有するアミノ化合物とを有機溶剤中にて反応せしめて得られる、溶剤可溶性で重量平均分子量20,000から200,000までの範囲であるプレポリマー(成分A)に、成分Aのマレイミド化合物中あるいはプレポリマー中のマレイミド基と反応する架橋剤(成分B)、そしてアクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂(成分C)を配合してなる樹脂組成物を主たる成分としてなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1分子中にマレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物と1分子中にアミノ基を2個以上有するアミノ化合物とを有機溶剤中にて反応せしめて得られる、溶剤可溶性で重量平均分子量が20,000から200,000までの範囲であるプレポリマーに、(B)成分Aのマレイミド化合物中あるいはプレポリマー中のマレイミド基と反応する架橋剤、(C)アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム及びアクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープ。

【請求項2】 樹脂組成物が、成分A100重量部に対して、成分Bを0.5~8重量部、成分Cを20~200重量部を配合してなる樹脂組成物である請求項1記載の熱硬化性接着テープ。

【請求項3】 成分Aのマレイミド化合物がビスマレイミドであり、アミノ化合物がジアミノ化合物である請求項1又は2記載の熱硬化性接着テープ。

【請求項4】 成分Bの架橋剤が有機過酸化物である請求項1又は2記載の熱硬化性接着テープ。

【請求項5】 成分Cの樹脂がアクリロニトリル-ブタジエンゴムである請求項1又は2記載の熱硬化性接着テープ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子部品接着用途、特に回路基板材料や半導体実装材料として金属、積層板、シリコン基板に対する接着性に優れ、かつ速硬化性、耐熱性を併せもつ熱硬化性接着テープに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】電子部品用の接着テープは、例えば積層板、フレキシブル回路基板、リードフレーム固定用などに使用され、金属と積層板材料、金属と耐熱性プラスチックフィルム、金属と金属の間を接合するものである。通信用、工業用、民生用等の機器の小型化、軽量化、高信頼性化および実装方式の簡易化が要求され、それに伴って半導体チップの大容量化、プリント回路やリードフレームのファインピッチ化が急速に進み、より高機能化、高信頼性化が求められている。このような例として軽くて折り曲げが可能なプラスチックフィルムを絶縁基板としたフレキシブル回路基板がある。これまでにプラスチックフィルムと金属箔とを接着する種々の接着性樹脂組成物が研究されており、例えば、エポキシ樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、フェノール樹脂/ニトリルゴム系、フェノール樹脂/ポリビニルアセタール系、フェノール樹脂/エポキシ樹脂/ニトリルゴム系、ビスマレイミド/シアネー

トエステル樹脂系などを単独あるいは混合して接着剤として研究開発され、実用化されている。しかしながらエポキシ樹脂は接着性や電気絶縁性、機械的特性に優れているものの、耐熱性の点では十分に満足いくものではない。フェノール樹脂は耐熱性はある程度はあるものの、残存するフリーフェノールが加工時にガスとして発生する、低分子量体が樹脂の硬化物性を著しく低下させるといった問題を完璧に克服できていないのが現状である。最近はいよいよ高機能化が材料に求められ、種々の樹脂組成物が開発されている。フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の従来から用いられている樹脂も、汎用材としてのものから特殊用途に対応し得るよう鋭意開発されている。しかしながら要求される特性をすべて満たしているとは言いがたい。一方、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィドなどのスーパーエンジニアリングプラスチックと呼ばれる高性能ポリマーが出現し、様々な用途に開発されてきている。しかしスーパーエンブラが要求される特性をすべて克服しているかと言えば必ずしもそうではない。例えばスーパーエンブラのひとつであるポリイミド樹脂は、優れた耐熱性を有しているものの、種々の溶媒に不溶であったり不融であるため、成形加工することが非常に困難である。成形加工性の改良を目的として、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂が開発され、上市されているが、樹脂ワニスの溶剤として高沸点のアミド系溶剤を使用している場合が多く、残存する溶剤によっては樹脂の特性を損なったりすることがある。また汎用の有機溶剤への溶解性を高めようとすると逆に耐熱性を著しく損なってしまう。ビスマレイミド樹脂も良く知られており成形材料、積層材料の分野で耐熱性の要求が厳しい用途で実用化されている。しかしながらビスマレイミド樹脂を熱重合して得られる硬化物はきわめて脆弱でクラックが生じやすく実用上まだまだ問題があり、良好な硬化物を得るのに高温高压下で長時間プレスしなければならないといった加工性以外に生産性の問題も生じている。またビスマレイミド樹脂はフェノール樹脂やエポキシ樹脂と比べて有機溶剤への溶解性は低く、また他の樹脂との相溶性も良くないことが多く、ビスマレイミド樹脂とエポキシ樹脂、フェノール樹脂と併せて複合材料として用いる場合、成形材料等の固体状の際はミキサーやロール等で十分混練し、樹脂同士を均一に分散させなければならない。有機溶剤へ溶解させて樹脂ワニスとして用いる場合、高沸点のアミド系溶剤にビスマレイミド樹脂を溶解させても、溶剤を揮散せしめるには非常に高温でかつ長時間の工程が必要となり、加工面でのデメリットがある。またそのようにして最終的に得られた硬化物の物性も期待していたものとは大きく異なることがある。このようにビスマレイミド樹脂を用いた熱硬化性接着剤樹脂はその加熱硬化に高温長時間を必要とし生産性が劣る欠点があり、また加熱硬化時に多量の揮発分を発生し、基

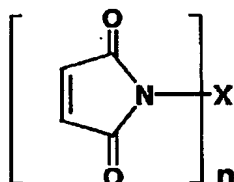
板あるいはリードを汚染する、吸湿性が高い、など高信頼性接着剤としての要求を満たすことが非常に難しい。このような加工性や生産性が改善されかつより信頼性の高い接着剤の開発が求められている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、加工性と耐熱性を両立し、かつ生産性の高い熱硬化性接着テープを提供することにある。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記事情を鑑み、課題を解決するために鋭意検討した結果、マレイミド化合物とアミノ化合物を反応せしめ、有機溶剤に可溶であり重量平均分子量200,000までのプレポリマーを合成し、これを硬化成分とする樹脂組成物が上記目的に適うことを見出し本発明を完成するに至った。即ち本発明は、1分子中にマレイミド基を2個以上有するマレイミド化合物と1分子中にアミノ基を2個以上有するアミノ化合物とを有機溶剤中にて反応せしめて得ら\*



(式中、Xは2価以上の有機基であり、nは2以上の整数である。)

【0007】例えば、1分子中に2個のマレイミド基を有するものとして様々なビスマレイミドを用いることが可能であり、具体的には、1-メチル-2,4-ビスマレイミドベンゼン、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、N,N'-p-フェニレンビスマレイミド、N,N'-m-トリレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ビフェニレンビスマレイミド、N,N'-4,4'-[3,3'-ジメチル-ビフェニレン]ビスマレイミド、N,N'-4,4'-[3,3'-ジメチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N,N'-4,4'-[3,3'-ジエチルジフェニルメタン]ビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルプロパンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルエチルビスマレイミド、N,N'-3,3'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-4,4'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-t-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-s-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1,1-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]デカン、1,1-ビス[2-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)-5-t-ブチルフェ

\*れる、溶剤可溶性で重量平均分子量20,000から200,000までの範囲であるプレポリマー(成分A)に、成分Aのマレイミド化合物中あるいはプレポリマー中のマレイミド基と反応する架橋剤(成分B)、そしてアクリルゴム、エチレン-アクリルゴム及びアクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂(成分C)を配合してなる樹脂組成物を主たる成分とする熱硬化性接着テープであり、また樹脂組成物中の各成分の重量比が、成分A100重量部に対して、成分Bが0.5~8重量部、成分Cが20~200重量部である熱硬化性接着テープである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明中の樹脂組成物成分Aを得るのに用いられるマレイミド化合物は下記一般式(1)で表されるマレイミド基を1分子中に2個以上有するものである。

#### 【0006】

##### 【化1】

(1)

ニル]-2-メチルプロパン、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2,6-ジ-s-ブチルベンゼン]、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(4-マレイミドフェノキシ)-2-シクロヘキシルベンゼン]、4,4'-メチレン-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-2-ニルベンゼン]、4,4'-(1-メチルエチリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-2,6-ビス(1,1-ジメチルエチル)ベンゼン]、4,4'-(2-エチルヘキシリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン]、4,4'-(1-メチルヘプチリデン)-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-ベンゼン]、4,4'-シクロヘキシリデン-ビス[1-(マレイミドフェノキシ)-3-メチルベンゼン]、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[3,5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロ

5

ロパン、2, 2-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、ビス〔3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メタン、3, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕-トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>〕デカン、4, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕-トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>〕デカン、3, 9-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕-トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>〕デカン、4, 9-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕-トリシクロ〔5, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>〕デカン、1, 8-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス \*

6

\*〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1, 8-ビス〔3, 5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタンなどを挙げる事ができ、これらを単独、あるいは併用して使用することができる。

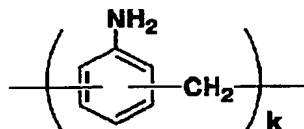
【0008】1分子中に3個以上のマレイミド基を有するものとして、トリス〔4-(4-マレイミドフェニル)メタン、ビス〔3, 4-ジマレイミドフェニル〕メタン、ポリ〔4-(4-マレイミドスチレン)〕、および下記一般式

(2)で表されるアニリンとホルムアルデヒドの反応により得られるアニリン樹脂等の芳香族ポリアミンをマレイミド化したポリマレイミド等があり、具体的には下記一般式(3)で表されるポリマレイミドを挙げる事ができる。これらのポリマレイミド化合物を単独、あるいは併用して用いることができ、また上記ビスマレイミド化合物を併用して使用することもできる。

【0009】

【化2】

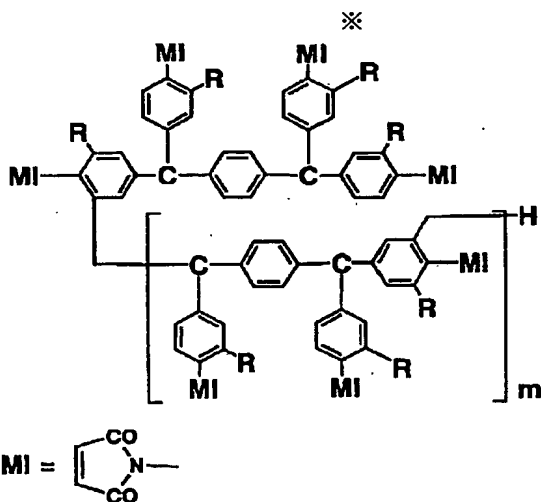
(2)



(式中、kは2以上の整数)

【0010】

※【化3】



(3)

(式中、mは1から5までの整数、Rは水素原子または1価の有機基)

【0011】本発明で用いられるアミノ化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ビス(アミノプロピル)ピペラジン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジ

アミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、2, 4-トルイレンジアミン、2, 6-トルイレンジアミン、o-トルイレンジアミン、キシリレンジアミン、ジメチルフェニレンジアミン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォ

ン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ポリアミン、アニリン樹脂などを挙げることができ、これらを単独、あるいは併用して使用することができる。

【0012】マレイミド化合物とアミノ化合物との反応は有機溶剤中で行われる。溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、アセトニトリル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0013】マレイミド化合物とアミノ化合物とを反応せしめて得られるプレポリマーは有機溶剤に可溶であることが必要である。溶剤可溶性でない場合、本発明が目的とする成形加工性が優れた樹脂組成物を得ることができない。マレイミド化合物とアミノ化合物とを反応せしめて得られるプレポリマーの重量平均分子量は20, 000~200, 000、さらには40, 000~150, 000であることがより好ましい。重量平均分子量が20, 000より小さい場合、熔融粘度が低くなり樹脂のフローを制御することができない、また架橋密度が高く、硬いが脆いというマレイミド樹脂の欠点が克服されない。一方、重量平均分子量が200, 000より大きい場合有機溶剤への溶解性が低下し、プレポリマーが反応中に析出し好ましくない、また熔融粘度が高くなりすぎて加工性の改良が果たせない場合がある。

【0014】本発明の接着テープつまりは接着剤樹脂の熱硬化の方法について、硬化成分である成分Aのプレポリマーは無触媒でも硬化可能であるが、架橋剤を用いることにより更に容易に硬化せしめることが可能となり、本発明の目的とする生産性の向上を期待し得る。プレポリマー中のマレイミド基と反応する架橋剤として有機過酸化物が好ましい。硬化時間の短縮による生産性の向上を目的とする場合特に好ましい。具体的には、t-ブチルクロミルパーオキシド、ジクロミルパーオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3などが好適に挙げられる。AIBN、ジ-t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシドなどは分解温度が低く、保存安定性、硬化物性に劣り好ましくない。架橋剤の添加量は、成分Aのプレポリマー100重量部に対して0.5~8重量部用いることが好ましい。より好ましくは0.8~5重量部である。0.5重量部より少ないと短時間で硬化が完了せず硬化物が不均一となり好ましく

ない。8重量部を越えて用いると硬化時に発泡したり、分解せずに残留した架橋剤により硬化物性が低下する。

【0015】本発明で用いられる樹脂成分Cは、アクリルゴム、エチレン-アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の樹脂であり、特に成分Aとの相溶性を重視する場合アクリロニトリル-ブタジエンゴムがより好ましい。その量比については、成分Aのプレポリマー100重量部に対して、20~200重量部であることが好ましい。20重量部より少ないと硬化物の靱性が低下し好ましくない。200重量部を越えると樹脂組成物のフローを制御し得なくなり作業性が低下してしまう、またマレイミドの硬化物性が十分に発現せず、特に耐熱性の低下は著しく好ましくない。本発明の接着剤樹脂には、その樹脂組成物の特性を損なわない範囲でフェノール樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂などを併用することが可能である。また本発明の接着剤樹脂に無機質充填材を加えることは妨げない。

【0016】前記接着剤樹脂を溶解させる有機溶剤としては特に限定されないが、沸点が120℃以下であることが好ましい。たとえばケトン系溶剤としてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。アミド系溶剤、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどはその沸点が高いため塗工乾燥時に高温を必要とし、有機酸化物の分解を引き起こす点で好ましくない。

【0017】樹脂ワニスには表面平滑性を出すための平滑剤、レベリング剤、脱泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。本発明において樹脂ワニスを接着テープとするには、樹脂ワニスを流延あるいは塗布して得られ、例えば耐熱性フィルム基材を支持体として用い、その片面または両面に同様に接着剤樹脂層を形成させ、支持体と共に接着テープとしたり、ロール、金属シート、ポリエステルシートなどの離型シートの上にフローコーター、ロールコーターなどによりフィルムを形成させ、加熱・乾燥後剥離して接着テープとするなどの方法で得ることができる。

【0018】本発明において使用する耐熱性フィルム基材は、ポリイミド樹脂フィルムが熱膨張係数が小さく温度変化に対する寸法安定性に優れていること、可撓性に富み取り扱い易いこと、本発明の樹脂との密着力が優れている点で好ましい。特にガラス転移温度350℃以上のポリイミド樹脂は、塗布ワニスを乾燥する工程での作業性、安定性の点で優れている。樹脂ワニスの塗布・乾燥は、フローコーター、ロールコーターなどの塗布設備と熱風乾燥炉を組み合わせた装置などを用いることができる。樹脂ワニスを支持体に塗工後、熱風乾燥炉に導きワ

ニスの溶剤を揮散させるに十分な温度と風量でもって乾燥する。本発明の接着テープの使用法は特に限定されるものではないが、roll-to-rollの短時間のロール圧着による連続ラミネート法や所定の形状に切断して加熱したヒートブロックで熱圧着して接着する方法などが挙げられる。本発明は、優れた作業性を有し、かつ速硬化性、耐熱性、耐湿性、接着性に優れた熱硬化性接着テープに関するものである。耐熱性、接着性および機械的強度が要求される様々な分野、特に電子部品接着用途、具体的には回路基板材料や半導体実装材料として金属、積層板、シリコン基板を接着する材料として工業的に極めて利用価値が高い。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例】

(合成例1) 表1の配合に従って、トルエン848.4\*

表1

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4
配 合	マレイミド化合物	BMI-80	BMI-80	BMI-H	BMI-80
	配合量 (g)	150	100	100	150
	アミノ化合物	H-PAM	BAPP	H-PAM	H-PAM
	配合量 (g)	62.1	64.7	62.4	30
重量平均分子量 ( $\times 10^4$ )		8.9	14	3.5	0.89

BMI-80: 2,2'-(4,4'-ジフェニル)マレイミド ケイ・アイ化成(株)製

BMI-H: N,N'-(4,4'-ジフェニル)マレイミド ケイ・アイ化成(株)製

BAPP: 2,2'-(4,4'-ジフェニル)ビス(4-アミノフェニル)エーテル 和歌山精化(株)製

【0021】 (合成例2~4) 表1の配合に従って、合成例1と同様にしてプレポリマーを得た。

【0022】 (実施例1) 表2の配合に従って、メチルエチルケトン (MEK) 400gに上記プレポリマー100gを添加し均一に溶解した後、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (N220SH、日本合成ゴム(株)製) 100gをMEK 400gに溶解させたものを添加し室温にて1時間攪拌した。さらにその後 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス(4-tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン (PBP、日本油脂(株)製) 2gを加え1時間攪拌し、樹脂組成物溶液を得た。この樹脂溶液をリバースロールコーターでポリイミドフィルム(商品名ユープレックスSGA、厚み50 $\mu$ m、宇部興産株式会社製)の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30 $\mu$ mの接着テープを得た。乾燥温度は最高110℃で乾燥時間6分であっ

\*gに2, 2-ビス(4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル)プロパン (BMI-80、ケイ・アイ化成(株)製) 150g、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン (H-PAM、信越シリコン(株)製) 62.1gを添加し60℃まで加熱しそのまま2時間反応させた。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷し、大量のメタノールに投入して成分Aである樹脂成分を析出させ、濾別によりプレポリマーを洗浄、分離し、十分に乾燥させた。得られたプレポリマーの分子量を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した (GPC-209Gウォータース、カラム: G4000HXL、G3000HXL、G2000HXL、G1000HXL、溶媒: テトラヒドロフラン、流量: 1.0ml/分、検出器: RI)。重量平均分子量89000、数平均分子量18000であった。

【0020】

【表1】

た。この接着テープを35 $\mu$ m電解銅箔の黒処理をしていない金属光沢面にヒートブロックを有する熱プレスで圧着して試験片を作成した。接着条件は120℃/1秒、圧力は4kg/cm<sup>2</sup>であった。この試験片を200℃/90秒間熱板上で硬化させ、引張り試験機により180度ピール強度を測定した (引張り速度50mm/min)。強度は1.26kgf/cmであり、銅に対して優れた接着力を示した。破断面は接着剤層が凝集破壊し、圧着時あるいは硬化時のボイドは全く見られなかった。接着剤樹脂の硬化後の物性値は、フィルム状試験片を用いて測定した。接着剤樹脂溶液を離型剤を塗ったステンレス鋼板に塗布、銅箔試験片と同様にして乾燥し、200℃/90秒間熱板上でステンレス鋼板とともに硬化させ、剥離後フィルム状試験片を得た。熱分解開始温度はTG/DTA測定 (昇温速度10℃/min、

空気下)、吸水率はJIS K7209 (D-24hr \*【0023】  
/23℃)により求めた。結果を表2に示した。 \* 【表2】

表2

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
配 合	成分A	合成例1	合成例1	合成例2	合成例3
	配合量 (g)	100	100	100	100
	成分B	PBP	PBP	DCP	PBP
	配合量 (g)	2	2	5	1
	成分C	N220SH	PNR-1H	ベイマックG	AR31
	配合量 (g)	100	70	150	50
硬化温度 (℃)		200	250	200	200
硬化時間 (秒)		90	90	90	120
樹脂フロー		良好	良好	良好	良好
ボイド		無	無	無	無
鋼180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.26	1.15	1.20	1.03
熱分解開始温度 (℃)		355	339	343	325
吸水率 (%)		1.07	1.08	1.13	1.18

PBP:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-tert-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、日本抽脂機製

DCP: ジクミルパーオキサイド、日本抽脂機製

N220SH: アクリロニトリル-ブタジエンゴム、日本合成ゴム(株)製

PNR-1H: アクリロニトリル-ブタジエンゴム、日本合成ゴム(株)製

ベイマックG: エチレン-アクリルゴム、デュポン製

AR31: アクリルゴム、日本ゼオン(株)製

【0024】(実施例2~4) 実施例1と同様にして表2に示す配合にて接着剤樹脂溶液を調整し、接着テープを作成し、評価結果を得た。

【0025】(比較例1~3) 表3の配合に従って、実

施例1と同様に試験片を作成し、評価した。

【0026】

【表3】

13  
表3

14

		比較例1	比較例2	比較例3
配 合	成分A	合成例4	合成例1	合成例2
	配合量 (g)	100	100	100
	成分B	PBP	DCP	PBP
	配合量 (g)	2	1	2
	成分C	PNR-1H	N220SH	—
	配合量 (g)	100	300	—
硬化温度 (°C)		200	200	250
硬化時間 (秒)		90	90	90
樹脂フロー		大	大	良好
ボイド		有	有	無
銅180度 ピール強度 (kgf/cm)		1.18	0.20	~0
熱分解開始温度 (°C)		345	244	380
吸水率 (%)		1.05	1.23	1.31

【0027】表3の結果から、成分Aの分子量が低い場合樹脂フローを制御することができず、硬化時にボイドが発生してしまう。また成分A100重量部に対する成分Cの量比が20~200重量部の範囲外であると樹脂フロー、ボイド、接着力をすべて満足させ得ないことがわかる。以上の実施例から本発明により、短時間の硬化でも実用に耐え得る接着性、耐熱性、耐湿性に優れた熱硬化性接着テープを得られることが示される。

【0028】

\*

\*【発明の効果】本発明による熱硬化性接着テープは、優れた作業性を有し、かつ速硬化性、耐熱性、耐湿性、接着性に優れた熱硬化性接着テープに関するものである。特に電子部品接着用途、具体的には回路基板材料や半導体実装材料として金属、積層板、シリコン基板を接着する材料として工業的に極めて利用価値が高い。また連続作業性を図ることが可能となり、生産性の向上を期待することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C09J 7/00  
109/02  
133/04  
179/08

識別記号

JHL  
JEB  
JDD  
JGE

庁内整理番号

FI

C09J 7/00  
109/02  
133/04  
179/08

技術表示箇所

JHL  
JEB  
JDD  
JGE